

**Zur Kenntnis von biologisch wirksamen
Kondensationsprodukten aus primären
aromatischen Aminen**

**Verkürzte Fassung der
INAUGURALDISSERTATION**

**zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel**

von

FRITZ CHRISTEN
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., A.G.
1949

Zur Kenntnis von biologisch wirksamen Kondensationsprodukten aus primären aromatischen Aminen

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

FRITZ CHRISTEN

aus Basel

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., A.G.

1949

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Erlenmeyer und Dr. T. Reichstein.

Basel, den 19. November 1946.

Prof. Dr. A. Speiser
Dekan.

Herrn *Fritz Christen* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 19. Nov. 1946 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 19. Nov. 1946 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Zur Kenntnis von biologisch wirksamen Kondensationsprodukten aus primären aromatischen Aminen

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Anorganisch-chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



Über Kondensationen von Diacetyl mit primären aromatischen Aminen unter Zusatz von konzentrierter Phosphorsäure I.

Im Zusammenhang mit Versuchen, die tuberkulostatisch wirkenden primären aromatischen Amine in für in vitro-Versuche geeignete Derivate überzuführen, interessierten wir uns für Kondensationsprodukte solcher Amine mit Diacetyl¹⁾. Bei solchen Untersuchungen zeigte es sich, dass die Kondensationsreaktion in Alkohol oder ohne Lösungsmittel zu den normalen Dianilen führt, dass aber bei Kondensationen in konz. Phosphorsäure ein anderer Typus von Kondensationsprodukten entsteht.

Tabelle 1 enthält die Schmelzpunkte und die auf Grund der Analysenresultate berechneten Summenformeln der so erhaltenen Produkte im Vergleich mit denjenigen der bekannten Dianile¹⁾.

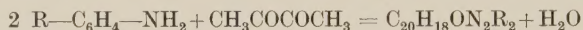
Tabelle 1.

Diacetyl und	Summenformel		Schmelzpunkt	
	Dianil	neues Prod.	Dianil	neues Produkt
p-Toluidin	$C_{18}H_{20}N_2$	$C_{22}H_{24}ON_2$	112°	147,5°
p-Anisidin	$C_{18}H_{20}O_2N_2$	$C_{22}H_{24}O_3N_2$	186°	123,5°
p-Phenetidin	$C_{20}H_{24}O_2N_2$	$C_{24}H_{28}O_3N_2$	184°	123,5°
p-Chloranilin	$C_{16}H_{14}N_2Cl_2$	$C_{20}H_{18}ON_2Cl_2$	175°	169°
p-Aminobenzophenon	$C_{30}H_{24}O_2N_2$	$C_{34}H_{28}O_3N_2$	—	202/3°
p-Aminobenzoesäure	$C_{18}H_{16}O_4N_2$	$C_{22}H_{20}O_5N_2$	—	288/9°
p-Aminobenzoesäureäthylester	$C_{22}H_{24}O_4N_2$	$C_{26}H_{28}O_5N_2$	—	148°

Den neuen Kondensationsprodukten kommt demgemäss die gemeinsame Formel $C_{20}H_{18}ON_2R_2$ zu, wobei R der Substituent des verwendetenamins ist. Mit dem Kondensationsprodukt aus p-Toluidin wurde eine Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt, deren Resultat mit der angeführten Formel gut übereinstimmt. Auch eine Titration der Carboxylgruppen des Kondensationsprodukts aus p-Aminobenzoesäure ergab den der Theorie entsprechenden Wert.

¹⁾ H. Erlenmeyer, H. Lehr und H. Bloch, Helv. **28**, 1413 (1945); H. Erlenmeyer und H. Lehr, Helv. **29**, 69 (1946).

Die Bildung der Kondensationsprodukte ist demnach zu formulieren:



Die Phosphorsäure kann auch durch 60-proz. Arsensäure oder durch 80-proz. Schwefelsäure ersetzt werden, wobei erstere etwas bessere, letztere jedoch schlechte Ausbeute bewirkt.

Stellt man zuerst das normale Dianil aus Diacetyl und p-Toluidin dar und lässt es mit konz. Phosphorsäure reagieren, so entsteht ebenfalls das neue Kondensationsprodukt der Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{ON}_2$. Primär ist hierbei wohl aber eine Spaltung der *Schiff*'schen Base in ihre Komponenten anzunehmen.

Die neuen Kondensationsprodukte sind leicht zersetzliche Substanzen. Sie sind im Gegensatz zu *Schiff*'schen Basen weder mit Säuren noch mit Laugen in die Komponenten spaltbar¹⁾.

Die Verbindungen sind durch die folgenden Reaktionen charakterisiert:

Mit gasförmiger oder konzentrierter wässriger Salzsäure entsteht ein Mono-hydrochlorid. Der Umsatz mit Acetylchlorid oder mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid führt zu Mono-acylderivaten, die *Zerewitinoff*-Bestimmung ergibt hingegen die Anwesenheit von 2 aktiven Wasserstoffatomen. Die Titration mit Brom sowie die Hydrierung mit *Raney*-Nickel deuten darauf hin, dass 2 Doppelbindungen vorhanden sind.

Mit p-Nitrophenylhydrazin, mit Semicarbazid-hydrochlorid oder mit Hydroxylamin-hydrochlorid konnte keine Ketogruppe nachgewiesen werden; ebensowenig gelang der Nachweis einer primären Aminogruppe durch Diazotierung und Kuppeln mit β -Naphthol oder Thymol. Auch kuppeln die Verbindungen nicht mit diazotiertem β -Naphthylamin.

Bestrahlt man eine ätherische Lösung des Produktes aus Diacetyl und p-Toluidin bei Zimmertemperatur mit ultraviolettem Licht, so beginnen sich nach 1 Stunde feine Krystalle in der Lösung abzuscheiden. Die Analyse des so erhaltenen Körpers zeigt, dass Oxydation unter Aufnahme von 2 Sauerstoffatomen stattgefunden hat.

Beim Erwärmen der Kondensationsprodukte mit Säuren entstehen in irreversibler Weise blaue bis grüne Farbstoffe, deren Farbe in alkalischer Lösung nach rot umschlägt.

Eisen(III)-chlorid ergibt keine Färbung. Dagegen ergibt die Fichtenspanreaktion Färbungen verschiedener Art, die aus Tabelle 2 ersichtlich sind.

¹⁾ Über einen Fall von Unverseifbarkeit einer *Schiff*'schen Base vgl. G. Reddelien und H. Danilot, B. 54, 3132 (1921).

Tabelle 2.

Kondensationsprodukt aus Diacetyl und	Fichtenspanreaktion
p-Toluidin	braun
p-Anisidin	rotbraun
p-Phenetidin	rotbraun
p-Chloranilin	braun
p-Aminobenzophenon	intensiv rotbraun
p-Aminobenzoesäure	blaugrün
p-Aminobenzoesäureäthylester .	intensiv rotbraun

Herrn Prof. Dr. *H. Erlenmeyer* danken wir für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine zahlreichen, wertvollen Ratschläge.

Experimenteller Teil.

Diacetyl und p-Aminobenzoesäure

Die erkaltete Lösung von 13,7 g p-Aminobenzoesäure in 50 cm³ Phosphorsäure ($d = 1,7$) wurde mit 10 g Diacetyl versetzt und 24 Stunden auf 70°¹) erwärmt. Die braunschwarz gewordene Lösung wurde nach dem Abkühlen in 500 cm³ Wasser gegossen. Der so erhaltene, dunkelbraune Niederschlag wurde nach 24 Stunden filtriert, mit Wasser (ca. 1 Liter) neutral gewaschen und auf Ton sowie im Vakuum bei 40° getrocknet. Rohausbeute 8,4 g. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man 3,8 g vom Smp. 288—289,5° (Zers.), löslich in heissem Alkohol, Dioxan, Eisessig und Pyridin, unlöslich in Wasser.

4,700 mg Subst. gaben 11,58 mg CO₂ und 2,24 mg H₂O

3,07 mg Subst. gaben 0,185 cm³ N₂ (26°, 749 mm)

C₂₂H₂₀O₅N₂ Ber. C 67,38 H 5,10 N 7,14%

Gef. „ 67,23 „ 5,34 „ 6,78%

Die elektrometrische Titration des Kondensationsprodukts mit 0,01-n. NaOH ergab für das Äquivalentgewicht die Werte 193; 199,2, woraus sich ein Molekulargewicht von 392 (ber. 392) ermitteln lässt.

Diacetyl und p-Toluidin.

10,7 g p-Toluidin wurden in 50 cm³ konz. Phosphorsäure 24 Stunden bei 70° mit 10 g Diacetyl umgesetzt. Rohausbeute 6,0 g. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus 35 cm³ Alkohol unter Zusatz von Tierkohle resultieren 3,1 g kurze, gelbe Prismen vom Smp. 147,5° (korr.), löslich in heissem Alkohol, Äther, Benzol, Dioxan und Methanol, unlöslich in Wasser.

4,220 mg Subst. gaben 12,25 mg CO₂ und 2,74 mg H₂O

3,42 mg Subst. gaben 0,267 cm³ N₂ (23°, 731 mm)

C₂₂H₂₄ON₂ Ber. C 79,52 H 7,28 N 8,44%

Gef. „ 79,21 „ 7,27 „ 8,66%

Die Molekulargewichtsbestimmung in Campher nach der Mikromethode von *Rast* ergab aus 4 Bestimmungen den Mittelwert 325 (ber. 332).

Wurde die Reaktion mit den gleichen Mengen p-Toluidin und Diacetyl 6 Stunden bei 65° in 50 cm³ 60-proz. Arsensäure durchgeführt und das Gemisch nach 24 Stunden auf 500 cm³ Wasser gegossen, so erhielt man eine Reinausbeute von 4,3 g. Das Produkt war mit dem oben beschriebenen identisch. Bei Verwendung von 50 cm³ 80-proz. Schwefelsäure musste die Reaktion bei 0° durchgeführt werden, die Ausbeute betrug in diesem Fall nur 150 mg. Verwendung von Essigsäure führte zu harzigen Produkten, deren Aufarbeitung nicht gelang.

¹) Werden diese Kondensationen bei höherer Temperatur durchgeführt, so bilden sich die unten erwähnten Farbstoffe.

Versuch zur Spaltung in die Komponenten.

100 mg des Kondensationsproduktes wurden während 10 Stunden in der Kälte und bei Siedetemperatur mit 2-n., 6-n. und 12-n. HCl behandelt; analoge Versuche wurden mit 10-proz. und 48-proz. H_2SO_4 und 2-n. HClO_4 durchgeführt. In keinem Fall wurde p-Toluidin oder Diacetyl erhalten. Die Prüfung auf p-Toluidin wurde durch Diazotierung und Kupplung mit β -Naphtol, Thymol und Naphtol AS¹⁾, die Prüfung auf Diacetyl mit p-Nitrophenylhydrazin in salzsaurer Lösung²⁾ vorgenommen.

Durchstundenlanges Kochen mit wässriger NaOH, 5-proz. und 10-proz. methyl- oder äthylalkoholischer NaOH veränderte sich die Substanz nicht und sie konnte wieder zurückgewonnen werden.

Mono-hydrochlorid.

In eine Lösung von 0,5 g des Kondensationsprodukts in 20 cm³ absolutem Benzol wurde während 1 Stunde trockenes HCl-Gas eingeleitet, wobei sich unter Erwärmung feine, grauviolette Tröpfchen ausschieden. Nach dem Abdestillieren des Benzols im Vakuum blieb eine glasig erstarrende, halogenhaltige, grauviolette Substanz zurück, deren alkoholische Lösung tiefblau gefärbt ist. Wasser oder Soda bildeten sofort das Ausgangsmaterial zurück.

0,5 g des fein pulverisierten Kondensationsprodukts lösten sich in 3 cm³ konz. HCl in der Kälte klar auf. Nach dem Abdestillieren des wässrigen Anteils und der überschüssigen Säure im Vakuum bei 40–50° blieb ein Produkt zurück, dessen Eigenschaften mit denen des soeben beschriebenen Produkts übereinstimmten.

Die Titration des Hydrochlorids wurde mit 0,01-n. NaOH durchgeführt. Als Indikator diente die geringe Menge Farbstoff, die bei der Kondensation stets als Nebenprodukt entsteht und daher im Kondensationsprodukt enthalten ist. 137,2 mg Hydrochlorid verbrauchten 35,2 cm³ 0,01-n. NaOH (ber. für Dihydrochlorid 68 cm³, für Monohydrochlorid 37,4 cm³).

Acetylderivat.

660 mg des Kondensationsprodukts in 15 cm³ absolutem Benzol wurden mit 2 g trockenem K_2CO_3 versetzt, 3 cm³ Acetylchlorid zugefügt und das Gemisch 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung mit Wasser gewaschen, die benzolische Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet, das Benzol im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus 4 cm³ Alkohol umkrystallisiert. Es resultierten 0,49 g Monoacetylderivat in Form glänzender, fast farbloser Nadeln vom Smp. 142,5–143° (korr.).

3,774 mg Subst. gaben 0,252 cm³ N_2 (25,5°, 745 mm)

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2$ Ber. N 7,48 Gef. N 7,49%

3,5-Dinitrobenzoylderivat.

0,5 g des Kondensationsprodukts in 4 cm³ absolutem Benzol wurden mit 1 g K_2CO_3 und 0,7 g 3,5-Dinitrobenzoylchlorid 1 Stunde auf dem Wasserbad gekocht und wie oben aufgearbeitet. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man 370 mg Mono-3,5-dinitrobenzoylderivat in gelben Krystallen vom Smp. 227° (korr.).

4,22 mg Subst. gaben 10,29 mg CO_2 und 1,98 mg H_2O

4,000 mg Subst. gaben 0,372 cm³ N_2 (24°, 745 mm)

$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_4$ Ber. C 66,15 H 4,98 N 10,64%
Gef. „ 66,54 „ 5,25 „ 10,48%

¹⁾ Vgl. J. Kimmig, C. 1938 II, 1634. Mit dieser Methode können noch 5 γ Amin/cm³ nachgewiesen werden.

²⁾ E. Bamberger und G. Djerdjian, B. 33, 541 (1900).

Bestimmung der Doppelbindungszahl.

Die Bestimmung durch Anlagerung von Brom wurde nach der Methode von P. C. *McIlhiney*¹⁾ durchgeführt. 3 Proben ergaben folgende Werte für die Doppelbindungszahl 2,1; 2,03; 2,08.

Die Hydrierung mit *Raney*-Nickel in Alkohol ergab als Mittelwert von 2 Versuchen (1,7; 1,85 Mol H₂) die Aufnahme von ca. 1,8 Mol H₂.

Einwirkung von Ketonreagenzien.

0,2 g des Kondensationsprodukts in 5 cm³ Alkohol wurden mit 0,4 g p-Nitrophenylhydrazin, in 5 cm³ 2-n. HCl gelöst, versetzt und nach einstündigem Stehen ½ Stunde auf 80° erwärmt. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

1 g Semicarbazid-hydrochlorid wurde mit 1,5 g Natriumacetat verrieben, 5 cm³ Methanol zugegeben und filtriert. Dann wurden 500 mg des Kondensationsprodukts in 5 cm³ Methanol zugesetzt, 17 Stunden stehen gelassen und 2½ Stunden auf 60° erwärmt. Es wurden 400 mg des Ausgangsmaterials zurückgewonnen, jedoch kein Semicarbazon erhalten.

Anlagerung von Sauerstoff.

Eine Lösung von 350 mg des Kondensationsprodukts in 50 cm³ Äther wurde während 5 Stunden ultraviolettem Licht ausgesetzt. Nach ca. 1 Stunde begannen sich feine, zitronengelbe Krystallblättchen abzuscheiden, die sich am Boden absetzten. Sie wurden nach dem Abfiltrieren mit Alkohol und Äther gewaschen und schmolzen bei 143° (korr.). Wegen der Schwerlöslichkeit in Alkohol und Äther wurde auf weitere Reinigung verzichtet.

4,615 mg Subst. gaben 12,27 mg CO₂ und 2,71 mg H₂O

3,20 mg Subst. gaben 0,225 cm³ N₂ (25°, 740 mm)

C₂₂H₂₄O₃N₂ Ber. C 72,51 H 6,63 N 7,69%
Gef. „ 72,49 „ 6,57 „ 7,84%

Versuche zum Nachweis einer NH₂-Gruppe.

100 mg des Kondensationsprodukts wurden in 1 cm³ konz. HCl gelöst, mit 5 cm³ Wasser verdünnt, bei 0° mit 1 cm³ 0,5-proz. NaNO₂-Lösung diazotiert, nach 5 Minuten eine 0,5-proz. Lösung von Thymol (oder β-Naphtol) zugefügt und mit 2 cm³ 40-proz. NaOH alkalisch gemacht. Es trat keine Farbstoffbildung ein.

Zu 2 cm³ einer 0,5-proz. Lösung von diazotiertem β-Naphtylamin wurden 2 cm³ einer 0,5-proz. Lösung des Kondensationsprodukts in 60-proz. Alkohol gegeben und alkalisch gemacht. Es fiel unverändertes Kondensationsprodukt aus.

Diacetyl und p-Anisidin.

12,7 g p-Anisidin wurden, wie oben beschrieben, mit 10 g Diacetyl in konz. Phosphorsäure umgesetzt und aufgearbeitet. Das Rohprodukt (4,7 g) wurde aus Alkohol umkrystallisiert; erhalten 1,64 g schwach grünstichige Blättchen vom Smp. 123,5° (korr.), löslich in Alkohol, Dioxan und Eisessig, unlöslich in Wasser.

4,782 mg Subst. gaben 12,67 mg CO₂ und 2,89 mg H₂O

4,67 mg Subst. gaben 0,323 cm³ N₂ (25°, 738 mm)

C₂₂H₂₄O₃N₂ Ber. C 72,51 H 6,64 N 7,68%
Gef. „ 72,25 „ 6,76 „ 7,70%

Diacetyl- und p-Phenetidin.

13,7 g p-Phenetidin wurden wie oben mit Diacetyl in konz. Phosphorsäure umgesetzt und aufgearbeitet. Rohausbeute 7,3 g, aus Alkohol 3,75 g cremefarbene Blättchen vom Smp. 123,5° (korr.), löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

3,022 mg Subst. gaben 8,10 mg CO₂ und 1,93 mg H₂O

2,37 mg Subst. gaben 0,157 cm³ N₂ (24°, 723 mm)

C₂₄H₂₈O₃N₂ Ber. C 73,44 H 7,19 N 7,14%
Gef. „ 73,14 „ 7,15 „ 7,24%

¹⁾ Am. Soc. **21**, 1087 (1899).

Mono-3,5-dinitrobenzoylderivat.

Die Darstellung erfolgte in gleicher Weise wie die des oben beschriebenen Dinitrobenzoats, jedoch war die Aufarbeitung schwieriger, da sich harziges Produkt abschied. Man erhielt schliesslich zitronengelbe Krystalle vom Smp. 176,5°.

3,602 mg Subst. gaben 0,297 cm³ N₂ (15°, 742 mm)

C₃₁H₃₀O₈N₄ Ber. N 9,56 Gef. N 9,54%

Bestimmung der Doppelbindung.

Die Mikrohydrierung mit Raney-Nickel ergab einen Verbrauch von 1,7 Mol H₂.

Einwirkung von Hydroxylamin.

0,5 g des Kondensationsprodukts in 10 cm³ Alkohol wurden mit 0,5 g Hydroxylaminsulfat und 0,6 g KOH $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad gekocht. Die filtrierte alkoholische Lösung lieferte 350 mg Ausgangsmaterial, der Rückstand wurde sauer ausgeäthert und ergab weitere 50 mg Ausgangsmaterial.

Diacetyl und p-Chloranilin.

Die Kondensation wurde wie oben mit 12,7 g p-Chloranilin ausgeführt und ergab 6,6 g Rohprodukt. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man 4,1 g gelbe Prismen vom Smp. 169° (korr.), löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

4,369 mg Subst. gaben 10,30 mg CO₂ und 1,95 mg H₂O

4,59 mg Subst. gaben 0,316 cm³ N₂ (24°, 738 mm)

4,188 mg Subst. verbrauchten 2,23 cm³ 0,01-n. AgNO₃

C₂₀H₁₈ON₂Cl₂ Ber. C 64,40 H 4,86 N 7,51 Cl 19,03%

Gef. „ 64,33 „ 4,99 „ 7,69 „ 18,91%

Diacetyl und p-Aminobenzophenon.

Es wurden 19,7 g p-Aminobenzophenon angewandt und 22 g Rohprodukt erhalten. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol blieben 4,6 g zitronengelbe Blättchen vom Smp. 202—203° (korr.), löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

4,810 mg Subst. gaben 13,99 mg CO₂ und 2,42 mg H₂O

4,930 mg Subst. gaben 0,242 cm³ N₂ (17°, 747 mm)

C₃₄H₂₈O₃N₂ Ber. C 79,65 H 5,51 N 5,47%

Gef. „ 79,37 „ 5,63 „ 5,68%

Diacetyl und p-Aminobenzoessäureäthylester.

Aus 16,5 g p-Aminobenzoessäureäthylester erhielt man nach dem beschriebenen Verfahren 12,5 g rohes Kondensationsprodukt und nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 6,8 g farblose Prismen und Blättchen vom Smp. 148° (korr.)

5,139 mg Subst. gaben 13,15 mg CO₂ und 2,92 mg H₂O

3,130 mg Subst. gaben 0,185 cm³ N₂ (21°, 732 mm)

C₂₆H₂₈O₅N₂ Ber. C 69,62 H 6,29 N 6,24%

Gef. „ 69,82 „ 6,36 „ 6,61%

Diacetyl-di-p-tolil und konz. Phosphorsäure.

1 g Diacetyl-di-p-tolil wurde in 4 cm³ konz. Phosphorsäure 24 Stunden auf 80° erwärmt. Nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde in 80 cm³ Wasser gegossen, wobei sich ein grauer Niederschlag (500 mg) ausschied. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol blieben 120 mg eines bei 147° schmelzenden Körpers, der mit dem oben beschriebenen Kondensationsprodukt aus Diacetyl und p-Toluidin vom Smp. 147,5° identisch war.

Bestimmungen des aktiven Wasserstoffs nach *Zerewitinoff*¹⁾.
Die Resultate sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

Tabelle 3.

Kondensationsprodukt aus Diacetyl und	Anzahl aktiver H-Atome
p-Toluidin	2,0
p-Aminobenzoesäure	3,85 ²⁾
p-Aminobenzoesäureäthylester .	2,42
p-Aminobenzophenon	2,15

Farbstoffbildung mit konzentrierten Säuren.

Einige der Kondensationsprodukte wurden mit 1 cm³ 65-proz. H₂SO₄ 3—5 Minuten gekocht, wobei sich die ursprünglich gelbe Lösung braun färbte. Beim Eingiessen in 50 cm³ destilliertes Wasser entstand eine intensive Färbung (s. Tabelle 4), beim Versetzen mit einem Überschuss von Alkali schlug die Farbe nach rosa um.

Zur potentiometrischen Bestimmung des Umschlagspunkts wurde die wie oben bereitete Farbstofflösung mit 11 cm³ 2-n. NaOH versetzt, einige Krystalle Chinhydron zugegeben und mit 0,1-n. NaOH titriert.

Tabelle 4.

Kondensationsprodukt aus Diacetyl und	Farbe der sauren Lösung	Umschlags- bereich p _H	Umschlagsfarbe
p-Toluidin	blau	6,5—8,5	violett-rosa
p-Anisidin	schwach blaugrün	3,5—7,5	violett
p-Phenetidin	grünblau	4,5—7,5	blau-violett
p-Aminobenzoesäure . .	blau	4,0—7,5	hell-violett
p-Aminobenzoesäure- äthylester	blau	5,5—7,0	violett
p-Chloranilin	blau	7,5—9,5	hell-violett

Fichtenspanreaktion.

Einige Tropfen der Lösung der Kondensationsprodukte in 60-proz. Alkohol wurden auf einen Tannenholzspan gegeben und nach dem Eintrocknen mit konz. Salzsäure befeuchtet. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 2.

¹⁾ Vgl. *C. Weygand*, Organisch-chemische Experimentierkunst (Leipzig 1938), S. 650.

²⁾ Zwei der aktiven Wasserstoffatome stammen aus den Carboxylgruppen.

Curriculum vitae.

Ich, *Fritz Christen*, von Basel und Affoltern im Emmental, Kanton Bern, wurde am 16. Mai 1911 als Sohn des Hermann Emil Christen, von Beruf Maurer, und seiner Frau Elise, geborene Grauwiler, in Basel geboren.

Ich besuchte die Primarschule und untere Realschule in Basel und absolvierte von 1926—30 eine vierjährige Schriftsetzerlehre in der Buchdruckerei Walz & Grunauer, Basel. Anschliessend arbeitete ich bis zum Jahre 1940 in Ausübung des Typographenberufes als Schriftsetzer.

Im Herbst 1931 besuchte ich die Maturitätskurse für Berufstätige in Basel und erhielt nach dreieinhalbjähriger Kursdauer im Jahre 1935 das Reifezeugnis.

Im Sommersemester 1937 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel. Seit 1939 studierte ich an der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät Chemie, Physik, Physikalische Chemie und Mineralogie.

Das Vorexamen in anorganischer Chemie bestand ich im Sommersemester 1942 bei Herrn Prof. H. Erlenmeyer, das Vorexamen in organischer Chemie im Sommersemester 1944 bei dem leider kurz darauf verstorbenen Prof. P. Ruggli.

Das Nebenfachexamen in Mineralogie bestand ich im Sommersemester 1942 bei Herrn Prof. M. Reinhard, das Nebenfachexamen in Physikalischer Chemie im Wintersemester 1943/44 bei Herrn Prof. W. Kuhn und das Nebenfachexamen in Physik bestand ich im Wintersemester 1945/46 bei Herrn Prof. P. Huber.

Seit dem Wintersemester 1944/45 arbeitete ich an vorliegender Dissertation, die ich auf Veranlassung und unter Leitung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Prof. H. Erlenmeyer, ausführte. Für die mir dabei erteilten Ratschläge und vielseitige Hilfe möchte ich meinen tiefen Dank aussprechen.

Seit dem Wintersemester 1944/45 durfte ich den Posten eines Assistenten bei Herrn Prof. H. Erlenmeyer im anorganischen Praktikum versehen.

Ausser den Vorlesungen, Übungen und Praktika der Herren Professoren H. Erlenmeyer, F. Fichter, P. Huber, W. Kuhn und M. Reinhard besuchte ich noch diejenigen folgender Herren Professoren: E. Bonjour, Th. Brogle, P. Häberlin, A. Hagenbach, F. Jaeger, E. Miescher, H. Mohler, A. Ostrowski, A. Portmann, E. Schlittler, H. Schmalenbach, M. Wehrli, G. Wolff, L. Zehnder.

Allen meinen Lehrern bin ich zu aufrichtigem Dank verpflichtet. Danken möchte ich auch für die mir von Herrn Prof. H. Rupe erteilten Ratschläge bei polarimetrischen Messungen.

